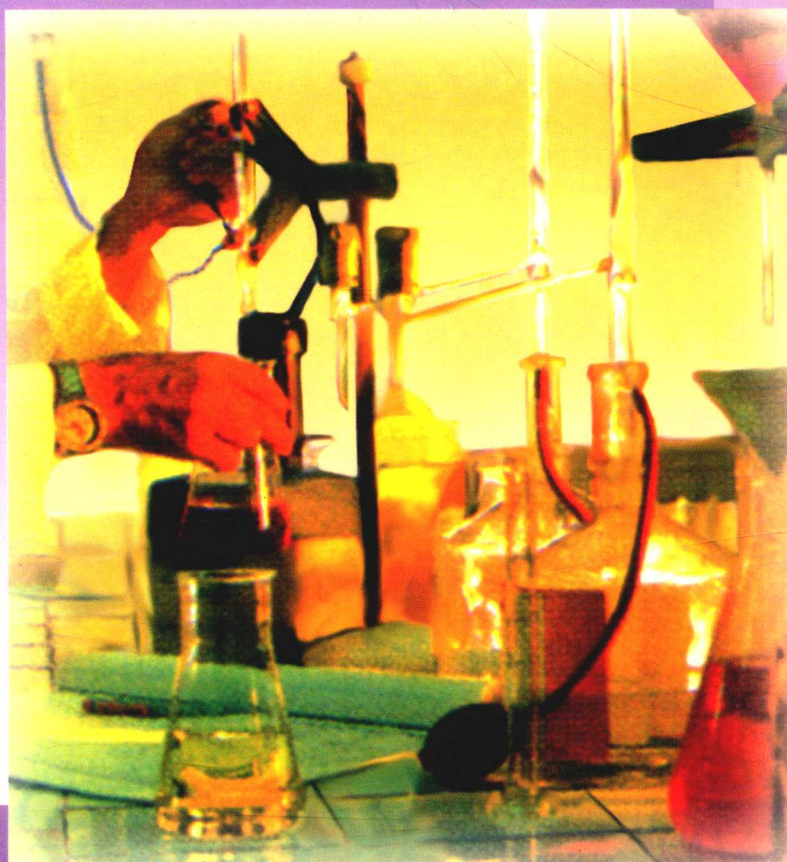


中等专业学校教材

化学实验技术基础(IV)

上海市化学工业学校
邬宪伟 主编



化学工业出版社

中等专业学校教材

化学实验技术基础 (IV)

上海市化学工业学校

邬宪伟 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学实验技术基础 (IV) / 邬宪伟主编. - 北京: 化学工业出版社,
1998.5 (1999.4 重印)
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-2026-0

I. 化… II. 邬… III. 化学实验-技术-专业学校-教材 IV. 06-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 06952 号

中等专业学校教材
化学实验技术基础 (IV)
上海市化学工业学校
邬宪伟 主编

责任编辑: 赵玉清 王丽娜
责任校对: 洪雅姝
封面设计: 宫 历

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14 $\frac{1}{4}$ 字数 282 千字

1998 年 5 月第 1 版 1999 年 4 月北京第 2 次印刷

印 数: 20501—40600

ISBN 7-5025-2026-0/G·588

定 价: 25.00 元

版权所有 违印必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

为了适应我国经济和社会的发展,培养跨世纪人才,教育战线正在发生着深刻的变化——从过去以学科体系为中心向以职业能力培养为中心转变。职业技术教育更加强调提高人的整体素质,增强动手能力。为此,全国化工中专教学指导委员会,修订了教学计划。新的教学计划1996年已由化工部正式颁发,它反映了一些学校近年来的教育改革成果,优化组合了一些课程,其中包括将无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等四门实验课综合成一门《化学实验技术基础》课。

化学历来具有理论与实验并重的好传统。过去“四大化学”在讲课的同时,都开设相应的实验课,很多实验用来验证理论,增加学生感性知识,这样做是很必要的。但由于实验课不是独立设置,学生对实验课也不够重视,往往只注意“照方抓药”,忽视了科学思维与动手能力的培养,学生在化学实验室的独立工作能力不强。为了加强学生在实验室的动手能力,培养学生掌握较全面的化学实验知识和具备较强的独立工作能力,为学习后续课程及将来从事化工产品小试、质量检验、环境监测等工作打下基础,教学指导委员会决定将“四大化学”的实验课综合成独立设置的《化学实验技术基础》这门课。这门课程按化学实验基本操作、基本测量技术、物质的物理常数测定技术、混合物的分离技术、物质的制备技术、定量分析技术、化学和物理变化参数的测定技术等分类,删繁就简,避免不必要的重复,由易到难,循序渐进,增添一些新的实验内容,特别重视和强调基本操作、基本技能及方法的训练。这样做无疑将使学生更重视化学实验,提高实验兴趣,并受到较系统的训练,将来更能适应化工生产第一线的需要。在设置这门课的同时考虑到原有的一些性质试验、验证理论的实验仍然保留,随相应的化学课程进行。本册书后附程序软件(3寸磁盘),每册配有与实验内容对应的实验报告册,按照由浅入深,逐步提高的原则编写,随书发行。

化工中专教学指导委员会基础化学组承担了组织编写《化学实验技术基础》教材的任务。聘请了河北化校朱永泰、雷和稳、李永进,常州化校丁敬敏、李弘,吉林化校张振宇、初玉侠、黄桂芝,上海化校邬宪伟、朱伟、徐刚毅、沐光荣分别编写I、II、III、IV册。由蒋鉴平、邓苏鲁、黄一石、李居参分别担任各书的主审。参加这套教材审订工作的还有:陈维嘉、林俊杰、伍承樑、曹斌、黎春南、袁红兰、胡伟光、汤瑞湖、胡忠梅等。化工部人教司、化工出版社对本套教材的编审工作给予了充分的重视与支持。编写中参考书目和借鉴资料列在每册书后,书中带“*”的部分为选做部分。本册书由邬宪伟担任主编,朱伟编写第八章,邬宪伟编写第九章,徐刚毅编写第十章中正文和实验10—1,实验10—5,沐光荣编写实验10—2、实验10—4、实验10—6。

本书在审稿过程中,常州化校黄一石对全书,特别是第十章提出了卓有成效的修改意见。

经过两年多的辛勤工作,这套教材终于和大家见面了。但这毕竟是一门新的课程,还有很多地方不尽人意,在各校教学过程中也许会发现一些错误和疏漏之处,希望广大师生在使用本书时能提出宝贵意见。

蒋鉴平

1997.7. 于常州化校

目 录

第八章 化学和物理变化参数的测定技术	1
第一节 热效应参数的测定	1
实验 8—1 燃烧热的测定	2
*实验 8—2 中和热的测定	7
第二节 反应平衡参数的测定	10
实验 8—3 甲基红电离平衡常数的测定	11
*实验 8—4 电导率法测定 HAc 的电离常数	14
第三节 相变参数的测定	17
实验 8—5 双液系沸点-组成图的测绘	17
实验 8—6 二元金属相图的绘制	20
第四节 反应速度参数的测定	22
实验 8—7 蔗糖水解反应速度常数的测定	23
实验 8—8 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	25
*第五节 电化学参数的测定	28
*实验 8—9 电动势的测定	30
*实验 8—10 溶液 pH 值的测定	34
第九章 实验数据的处理技术	37
第一节 实验数据的图表及函数处理	37
第二节 实验误差分析简介	43
第三节 实验数据的微机处理	46
实验 9—1 线性回归模块的应用	64
实验 9—2 多项式拟合模块的应用	66
实验 9—3 数据插值模块的应用	67
实验 9—4 正交试验模块的应用	68
第十章 综合实验	71
第一节 综合实验的基本要求	71
第二节 综合实验推荐内容与安排	73
实验 10—1 三苯甲醇的制备	74
实验 10—2 对氨基苯甲酸乙酯的制备	86
实验 10—3 2, 4-二氯苯氧乙酸的制备	97
实验 10—4 4-苯基-2-丁酮的制备	103
实验 10—5 聚合硫酸铁的制备	109
实验 10—6 用糠醇改性的脲醛树脂粘合剂的制备	116
附录 出错信息	122
附模块程序软件 (3 寸磁盘)	

第八章 化学和物理变化参数的测定技术

第一节 热效应参数的测定

一、量热原理

化学反应过程的热效应是极为重要的热力学数据。准确地测定这些热效应参数，在化工计算和生产实际中有着非常重要的意义。

热力学第一定律是量热测定的基础，它表明了内能、热和功之间的数量关系。当体系的热容可视为常数时，对于恒容不做非体积功的过程

$$Q_V = \Delta U = C_V \Delta T \quad (8-1)$$

对于恒压不做非体积功的过程

$$Q_p = \Delta H = C_p \Delta T \quad (8-2)$$

根据热力学关系式，对于体系为理想气体的反应过程

$$Q_p = Q_V + \Delta n RT \quad (8-3)$$

式中 Δn 为反应前后气体物质的量的变化数。

热效应测定的原理是：在绝热的条件下，将被测物质置于某量热体系中进行反应，所产生热效应使量热体系的温度发生变化，测量反应前、后体系温度的变化值 ΔT 及体系的热容 C ，根据热力学第一定律即可计算反应的热效应。

$$Q = C \Delta T \quad (8-4)$$

二、量热体系热容的测定

量热体系的热容是指在反应条件下使量热体系温度升高 1 度所需的热量。体系热容 C 的测定通常有以下二种方法。

(1) 化学反应标定法。利用某些已知其准确热效应的标准物质（例如苯甲酸的燃烧热，强酸强碱的中和反应热等），使其在量热体系中反应，在绝热的条件下，测定量热体系的温度变化值 ΔT ，即可计算体系的热容 C 。

$$C = \frac{Q_{\text{标}}}{\Delta T} \quad (8-5)$$

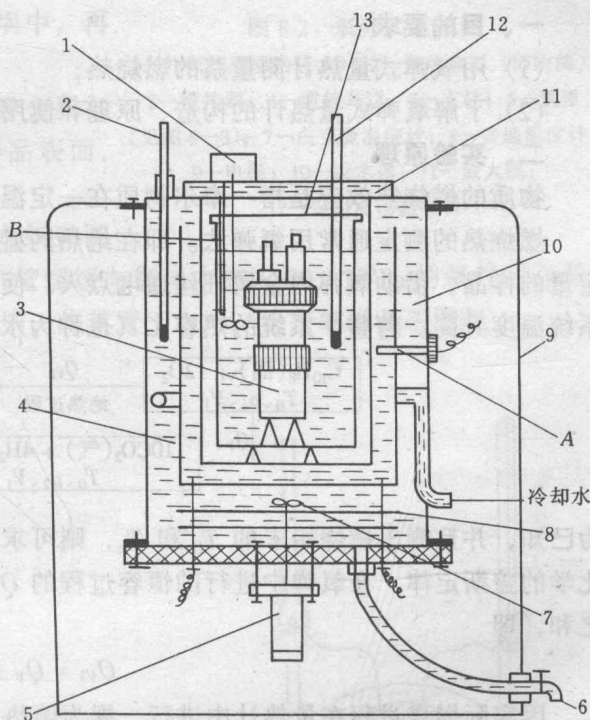


图 8-1 JR-2800 绝热式量热计

- 1—内筒搅拌器；2—外筒温度计；3—氧弹；4—外筒搅拌器；
5—外筒搅拌电机；6—外筒放水龙头；7—外筒搅拌器；
8—外筒加热极板；9—外壳；10—外筒；11—水槽；12—贝
克曼温度计；13—内筒；A—外筒散热电阻（B₂ 型
100Ω）；B—内筒散热电阻（B₃ 型 100Ω）

(2) 电热标定法。在量热计中装入一个已知电阻的电加热器, 通入一定量的电流, 测定其电流 $I(\text{A})$, 电压 $U(\text{V})$ 及通电时间 $t(\text{s})$, 由焦耳定律计算通电所产生的热效应 $Q_{\text{电}}$, 在绝热条件下, 再测量量热计体系的温度变化值 ΔT , 即可计算体系的热容 C 。

$$C = \frac{Q_{\text{电}}}{\Delta T} = \frac{I^2 R t}{\Delta T} = \frac{IU t}{\Delta T} \quad (8-6)$$

三、量热装置简介

实验中常用的量热装置有氧弹式量热计和杜瓦瓶。这二种量热装置是在量热计外再套上恒温外套以减少与环境的热交换, 但达不到绝热条件的要求, 因此实验中测得的温度变化值 ΔT 并不是绝热条件下的 ΔT , 所以在测定得到 ΔT 之后还要对其进行温度校正。

有一种绝热式量热计是在量热计外再套上绝热外套, 通过自动控温调节使外套始终与内部温度相同而形成反应的绝热条件, 杜绝了与环境的热交换而不再需对 ΔT 作温度校正。

现以 JR-2800 绝热式量热计为例说明, 仪器结构见图 8-1, 仪器外套部分包括外筒和水帽, 即量热系统的环境, 实验时充满蒸馏水。其中装有铂电阻温度计, 中下部装有冷却水管, 底部装有电热极板两块。底中部还有一个搅拌器, 外筒夹层中间装有搅拌器。在实验时仪器内筒装满介质 (水), 容积约为 3L, 筒内装搅拌器。

实验 8—1 燃烧热的测定

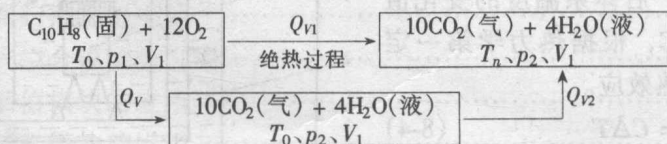
一、目的要求

- (1) 用氧弹式量热计测量萘的燃烧热;
- (2) 了解氧弹式量热计的构造、原理和使用方法。

二、实验原理

物质的燃烧热效应是指一摩尔物质在一定温度下完全燃烧时放出的热量。

燃烧热的测定通常用氧弹法。即在绝热的盛水容器中, 放入密闭的氧弹, 氧弹中放置一定量的样品, 借助氧弹内金属细丝通电点火, 使样品在过量的氧气中完全燃烧。燃烧结果使系统温度升高。若整个系统的热容 C (也称为水当量)



为已知, 并且测出燃烧始末的 T_0 和 T_n , 则可求出每克样品燃烧的恒容燃烧热 Q_V 。根据热化学的盖斯定律, 在氧弹中进行的恒容过程的 Q_{V1} 可以看作如上图所示的两个过程的热效应之和, 即

$$Q_{V1} = Q_V + Q_{V2}$$

因实际燃烧过程在量热计中进行, 视为绝热过程, 所以 $Q_{V1} = 0$

$$Q_V = -Q_{V2} = -\frac{C(T_n - T_0)}{m} \quad (8-7)$$

式中 T_0 和 T_n ——量热计系统燃烧前后的温度;

C ——量热计系统的总热容, 即使量热计系统温度升高 1 度所需的热量, 其值通常用已知燃烧热的物质 (如本实验用苯甲酸) 来标定;

m ——燃烧样品的质量。

但实际上实验装置并非完全绝热。为解决这个问题,应尽量减少系统与环境的熱交换,并且应将其结果校正到绝热的条件。此外上面的这个计算式也未考虑其他因素对 Q_V 的影响。所以在实际计算中不能用上式直接计算 Q_V , 精确的 Q_V 计算式见“实验数据处理”部分。

若要得到等压燃烧热 Q_p , 可将 在氧弹内测得的等容燃烧热 Q_V 按式 (8-3) 进行计算。

三、仪器与药品

氧弹式量热计一套; 氧气钢瓶; 压片机; 金属镍丝; 苯甲酸; 萘; $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液; 碱式滴定管; 250mL 锥形瓶等。

四、实验步骤

氧弹式量热计结构见图 8-2。

1. 用标准苯甲酸标定量热器热容 C

(1) 截取 8~10cm 燃烧丝, 准确称量 (精确到 0.0002g)。

(2) 将氧弹内的坩埚洁净并准确称量 (精确到 0.0002g)。氧弹结构见图 8-3。

(3) 在托盘天平上称取苯甲酸 1.0~1.2g, 用压片机压片, 将压成片的苯甲酸样品放于坩埚中, 再准确称量 (精确到 0.0002g)。

(4) 将盛有苯甲酸样品的坩埚放在氧弹金属杆的环上, 并装好燃烧丝。使燃烧丝触及样品表面, 切不可触及到坩埚, 见图 8-4。

(5) 用移液管吸取 10mL 蒸馏水, 放入氧弹圆筒内, 将氧弹装好, 拧紧弹盖。然后由进气管缓缓向氧弹中充入 $20 \times 10^5 \text{Pa}$ 的氧气 (必须严格遵守氧气钢瓶的使用操作规程)。氧气充毕, 将其置于水中, 检查氧弹是否漏气。

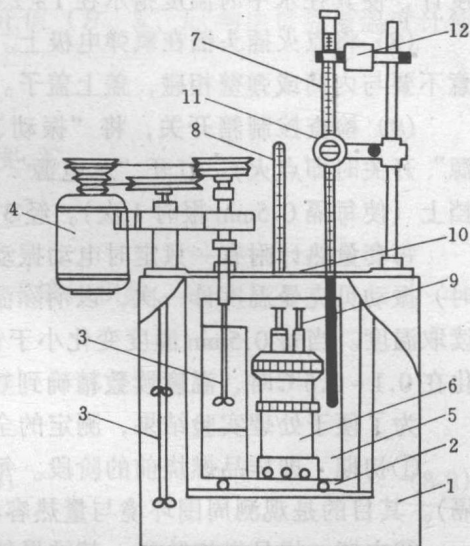


图 8-2 氧弹式量热计

- 1—外壳 (夹层内装水); 2—量热容器 (即内筒);
3—搅拌器; 4—搅拌马达; 5—支柱; 6—氧弹
(见图 8-3); 7—白克曼温度计; 8—普通温度计;
9—电极; 10—胶木盖; 11—放大镜;
12—定时电动振动器

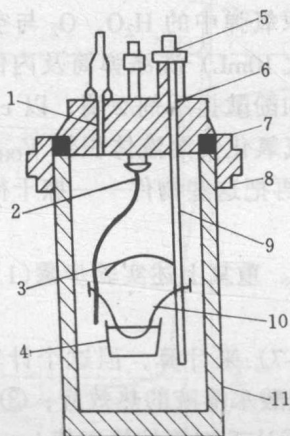


图 8-3 氧弹结构

- 1—放气孔; 2—金属弯杆; 3—燃烧挡板; 4—坩埚; 5—电极;
6—进气孔; 7—橡皮垫圈; 8—弹盖; 9—进气管;
10—燃烧丝; 11—弹体圆筒

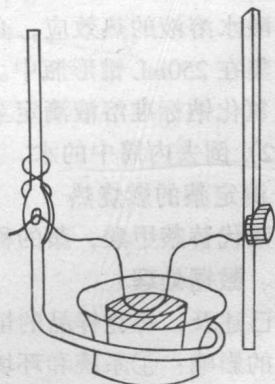


图 8-4 燃烧丝安装示意

(6) 用万用电表检查氧弹的两极是否仍为通路。若仍为通路, 将氧弹放入干燥的量热容器(即内筒)中。若线路不通, 要放掉氧气, 重新装好燃烧丝, 再充氧气。

(7) 将 3000g 蒸馏水倒入内筒中, 调节外筒水温比内筒水温高 $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 。调节贝克曼温度计, 使其在水中时温度指示在 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 之间。

(8) 将点火插头插在氧弹电极上。装好搅拌器, 将已调好的贝克曼温度计插入内筒, 注意不要与内筒或弹壁相碰, 盖上盖子。

(9) 检查控制箱开关, 将“振动、点火”开关置于“振动”档上(否则在打开“总电源”开关时即点火)。打开“总电源”开关和“搅拌开关”, 将“记时”开关置于“0.5分”档上(使每隔 0.5min 报时 1 次)。经 $3 \sim 5\text{min}$, 贝克曼温度计温度上升均匀时开始读取温度。

每套量热计附有一只定时电动振动器, 振动器每隔 0.5min (“记时”开关在“0.5”档时) 振动贝克曼温度计一次, 以消除温度计毛细管壁对水银柱升降的粘滞作用。每次振动后读取温度。当每 0.5min 温度变化小于 0.1°C 时, 温度读数精确到 0.002°C ; 每 0.5min 温度变化在 $0.1 \sim 0.5^\circ\text{C}$ 时, 温度读数精确到 0.1°C 。

为了便于处理实验结果, 测定的全过程可分为三个阶段:

①初期 即样品燃烧前的阶段。每隔 0.5min 读取温度一次, 共读 11 次(即 10 个时间间隔)。其目的是观测周围环境与量热容器在实验开始温度下的换热关系, 求得温度变化率 r 。

②主期 样品燃烧阶段。其结果使系统温度升高。在初期最末一次读取温度的同时, 扳动点火开关(将“振动、点火”开关置于“点火”档)。主期自点火时开始, 仍每隔 0.5min 读取温度一次, 到温度不再上升而开始下降的第一次温度为止。

③末期 这一阶段的目的与初期相同, 是为得到实验终了温度下系统与环境间的换热关系, 以求得温度变化率 r_1 。在主期读取最后一次温度后, 仍每隔 0.5min 读取温度一次, 共读取 10 次后, 停止实验。

(10) 关掉“总电源”开关, 小心取出贝克曼温度计, 取出氧弹, 打开氧弹出气口放气, 旋出氧弹盖, 检查样品燃烧结果, 如发现氧弹内筒中有烟黑或未燃尽的样品微粒, 则该次实验作废。

(11) 为了求算实验中燃烧掉的燃烧丝的放热量, 应该接着将烧剩下的燃烧丝称量, 求得实际烧掉的燃烧丝质量。同时在总热效应中扣除原氧弹中的 H_2O , O_2 与空气中的 N_2 作用生成硝酸水溶液的热效应, 必需用少量蒸馏水(每次 10mL)洗涤弹筒及内件 3~4 次, 洗涤液均收集在 250mL 锥形瓶中。在电炉上微沸片刻, 加酚酞指示剂 2 滴, 以 $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色, 得出消耗的氢氧化钠溶液体积数 V_{OH^-} 。

(12) 倒去内筒中的水, 用水冲洗氧弹及坩埚, 再把这些物件一一擦干待用。

2. 测定萘的燃烧热

用萘代替萘甲酸, 萘的称取量在 $0.8 \sim 1.0\text{g}$ 左右。重复上述实验步骤(1)~(12)。

五、数据处理

前已述及, 每克样品的恒容燃烧热可以用式(8-7)来计算, 但这个计算式没有考虑以下各项的影响: ①系统和环境间的热交换; ②生成硝酸水溶液的热效应; ③燃烧丝燃烧的放热量; ④贝克曼温度计的平均分度值 H 和贝克曼温度计毛细管的修正值 h 。因此, 精确的计算应用下式:

$$-Q_V = \frac{CH[(T_n + h) - (T_0 + h_0) + \Delta T] + gb - 5.98V_{\text{OH}^-}}{m} \quad (8-8)$$

ΔT 校正示意:

由图 8-5 可知, 主期时间间隔数为 20, n 为 3, 则 $n_1 = 20 - 3 = 17$ 。

因为实验过程中系统和环境间不可避免地要进行热交换, 故贝克曼温度计所指示的主期最初温度和最高温度的差值, 并非实际的由于样品绝热燃烧而使系统发生的温度变化, 必须校正到绝热的温度变化。校正时, 可将整个主期以 $n = 3$ 的点为界分为两个区域, 即高温区和温度跃升区, 在高温区, 温升平稳, 此时系统温度已高于环境温度, 系统散热是主要的, 其温度变化率由 CD 线的斜率 r_1 决定, 由散热引起的温度变化为 $r_1 n_1$ 。在温度跃升区, 即 n 部分, 由开始低于环境温度到后来高于环境温度。因此这个区域包括了开始吸热及后来散热的综合影响。其相应引起温度变化可以看作两部分造成, 即 $\frac{n}{2} \cdot r + \frac{n}{2} \cdot r_1$ (其中 r 为初期由吸热引起的温度变化率, 即 AB 线的斜率), 所以整个主期由于热交换引起的温度变化为以上两区域的综合:

$$\Delta T = \frac{r + r_1}{2} n + r_1 n_1$$

1. 将实验数据记录下表:

室温_____ 大气压_____ 苯甲酸(萘)量_____ 燃烧丝量_____

内筒水温_____ 外筒水温_____ 内筒水量_____ V_{OH^-} 量_____

阶 段	温 度	次 数	1	2	3	4	
	初 期						
	主 期						
	末 期						

- 2. 计算量热计的热容 (或称水当量) C 。
- 3. 求萘的恒容燃烧热 Q_V 及恒压燃烧热 Q_p 。
- 4. 将计算得的 Q_p 与文献值比较, 计算测定的百分误差。文献值 298.2K 萘的 $\Delta H = 5153.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

六、注意事项

- (1) 初次向氧弹进行充氧时, 必须有教师在旁进行指导。
- (2) 在打开控制箱“总电源”开关前, 务必要检查“点火、振动”开关是否在“振动”档, 以免一开启电源即造成点火。
- (3) 点火前, 先将“点火电流”开关开到最大处, 点火后, 如果点火指示灯先亮后灭, 贝克曼温度计温度开始上升, 即表示点火成功。
- (4) 点火时间要短促, 点火后迅即将“点火、振动”开关仍置于“振动”档上。
- (5) 点火后, 水温上升很快, 此时观测放大镜应随水银柱上升而上升。

思 考 题

- 1. 在标定热容 C 与测定萘燃烧的实验中量热计内筒的水量是否可以随便增加或减少? 为什么?
- 2. 加入内筒中的水温为什么要比外筒水温低 $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$?
- 3. 为什么在数据处理时要计算 ΔT ? 怎样计算?
- 4. 为什么萘样品称重要在 $0.8 \sim 1.0\text{g}$ 左右?

附：数据记录和计算示例（苯甲酸标定量热计的水当量 C ）。

室温	14.4℃	外筒水温	14.9℃
大气压	1021.7MPa	苯甲酸量	$m = 1.1507 \text{ g}$
苯甲酸热值	$Q = -26489 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$	燃烧丝质量 $b = 0.0091 - 0.0086 = 0.0005 \text{ g}$	
内筒水量	3000 g	$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 用量 $V = 9.50 \text{ mL}$	
内筒水温	14.2℃		

次数	温度/℃	次数	温度/℃	次数	温度/℃
0	1.800	4	3.68	18	3.905
1	1.800	5	3.700	19	3.905
1	1.800	6	3.820	20	3.904
3	1.800	7	3.850	1	3.902
4	1.801	8	3.870	2	3.902
初期 5	1.801	9	3.882	3	3.901
6	1.801	10	3.892	4	3.900
7	1.802	11	3.897	5	3.900
8	1.802	12	3.900	6	3.900
9	1.803	13	3.903	7	3.900
10	1.803 点火 $n = 3$	14	3.904	8	3.900
主期 1	2.28	15	3.904	9	3.899
2	3.3	16	3.905	10	3.899
3	3.63	17	3.905		

$$r = \frac{1.800 - 1.803}{10} = -0.0003$$

$$r_1 = \frac{3.904 - 3.899}{10} = 0.0005$$

$$\Delta T = \frac{r + r_1}{2} n + r_1 n_1 = (-0.0003 + 0.0005)/2 \times 3 + 0.0005 \times 17 = 0.0086^\circ\text{C}$$

$$Q \cdot m = -26489 \times 1.1507 = 30481 \text{ J}$$

$$g \cdot b = -3240 \times 0.0005 = -1.62 \text{ J}$$

$$5.98 V_{\text{OH}^-} = 5.98 \times 9.5 = 56.81 \text{ J}$$

由贝克曼温度计使用说明书查得：

$$H = 0.998$$

$$h = 0.005$$

$$h_0 = 0.004$$

$$C = \frac{-Q \cdot m - g \cdot b + 5.98 V_{\text{OH}^-}}{H[(T_n + h) - (T_0 + h_0) + \Delta T]} = \frac{30481 + 1.62 + 56.81}{0.998[(3.905 - 0.005) - (1.803 - 0.004) + 0.0086]} = 14505 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

即该量热计的热容为 $14505 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

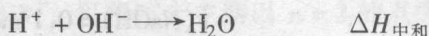
*实验 8—2 中和热的测定

一、目的要求

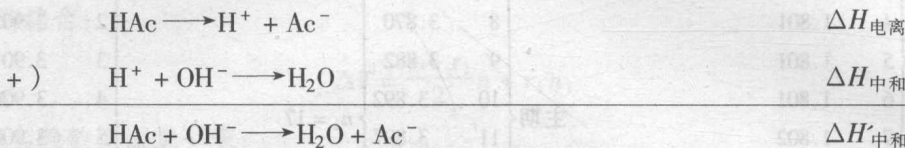
- (1) 掌握中和热、弱酸电离热的概念和测定方法；
- (2) 掌握精密数字温度温差仪的使用方法。

二、实验原理

在一定的温度、压力和浓度下, 1mol 酸和 1mol 碱中和时放出的热量叫做中和热。对于强酸强碱, 由于它们在水溶液中几乎完全电离, 其中和反应实质上是氢离子与氢氧根离子生成水的反应。



因此, 在浓度足够稀的条件下, 不同的强酸强碱的中和热基本是相同的。在 25℃ 时, 其 $\Delta H_{\text{中和}} = -57.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对弱酸或弱碱, 它们在水溶液中是部分电离的, 因此, 当弱酸与强碱 (或弱碱与强酸) 中和反应时, 弱酸 (或弱碱) 要不断进行电离, 电离所吸收的热量称为电离热。由于有电离热的存在, 当弱酸强碱 (或弱碱强酸) 中和时其热效应是中和热和电离热的代数和。例如醋酸和氢氧化钠的反应:



根据盖斯定律:

$$\Delta H'_{\text{中和}} = \Delta H_{\text{中和}} + \Delta H_{\text{电离}}$$

所以

$$\Delta H_{\text{电离}} = \Delta H'_{\text{中和}} - \Delta H_{\text{中和}}$$

本实验采用化学反应标定法标定量热计的热容 C 。即先使盐酸和氢氧化钠溶液在量热计中反应, 利用其已知的中和反应热和测得的反应前后量热计的温差 ΔT , 计算量热计的热容 C 。然后在相同的实验条件下, 将待测反应在量热计中进行, 根据它的热容 C 和反应中测得的温差 ΔT , 求出反应热效应。

中和反应的热平衡式如下:

$$c_{\text{H}^+} \cdot V_{\text{H}^+} \cdot \Delta H_{\text{中和}} + C \Delta T = 0 \quad (8-10)$$

式中 c_{H^+} ——酸溶液中 H^+ 浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V_{H^+} ——酸溶液体积, L;

$\Delta H_{\text{中和}}$ ——反应温度时的中和热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

C ——量热计的热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;

ΔT ——量热计反应前后的温差, K。

三、仪器与药品

杜瓦瓶量热计; 数字温度温差仪; 25mL 移液管; 50mL 容量瓶; 秒表; 温度计; 凡士林; $c(\text{HCl}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸标准溶液; $c(\text{HAc}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸标准溶液; $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液。

实验装置如图 8-6 所示。

四、实验步骤

1. 量热计热容 C 的测定

在杜瓦瓶中加入 500mL $c(\text{HCl}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液。在干燥的碱液管的吹出口涂封凡士林, 并加入 25mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。然后固定在杜瓦瓶盖上, 碱液管下端

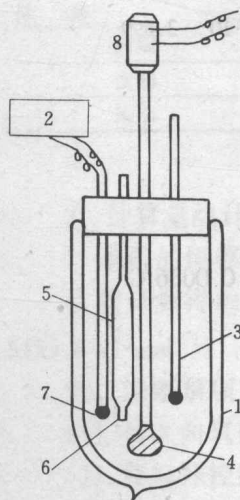


图 8-6 量热装置图

- 1—保温瓶; 2—温差仪;
- 3—温度计; 4—搅拌棒;
- 5—碱吹出管;
- 6—毛细封口处;
- 7—热敏电阻;
- 8—搅拌马达

浸在酸液里。用普通温度计测量杜瓦瓶中溶液温度，将测温热电偶插入量热计中，调节好数字温度温差仪的读数。

启动搅拌器，至温度变化率基本稳定后，每隔 1min 读取温度 1 次，经 10 次读数后，用洗耳球从碱液管上端压气，使管内碱液冲破凡士林封口流入杜瓦瓶中，与盐酸溶液进行中和反应，再轻轻吹气几次，以使碱液全部吹出。当加入碱液后，每隔 0.5min 读温度 1 次，直至温度上升到最高点后，改为 1min 读数 1 次，再读 10 次即可停止。

实验完毕后，用普通温度计测量溶液的温度。并检验溶液是否带微碱性，以证明盐酸是否已完全被中和。

2. 弱酸强碱中和热的测定

倒掉上述杜瓦瓶中的溶液，吹干杜瓦瓶和碱液管，然后以 500mL $c(\text{HAc}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液 500mL 代替盐酸，重复上述实验。

五、数据处理

1. 数据记录

(1) 室温 _____ 大气压 _____

项 目	测热容 $C(\text{HCl})$	测 $\Delta H_{\text{中和}}(\text{HAc})$
溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
溶液体积/mL		
溶液初始温度/ $^{\circ}\text{C}$		
溶液最终温度/ $^{\circ}\text{C}$		
溶液平均温度 $T/^{\circ}\text{C}$		

(2) 量热计热容 C 的测定数据

序 号	1	2	3	4	5	
温度/ $^{\circ}\text{C}$						

(3) HAc 和 NaOH 中和热的测定数据

序 号	1	2	3	4	5	
温度/ $^{\circ}\text{C}$						

2. 计算真实温差 ΔT

由于量热计不是严格的绝热系统，在实验过程中难免与环境间发生微小的热传递。为了消除热传递的影响，求得绝热条件下的准确温升，也可采用图 8-7 所示的图解法求温升 ΔT 。根据实验记录的温度读数与时间的数据，作出温度 ~ 时间曲线。取图中迅速升温阶段时间的中点作垂线 AB 。此垂线与迅速升温前后温度缓慢变化阶段直线的延长线相交于 A 、 B 两点， A 、 B 两点相应纵坐标读数之差即为绝热条件下准确的温升 ΔT 。

用上述方法分别求出测定热容 C 和中和热 $\Delta H_{\text{中和}}$ 的准确温升 ΔT 。

3. 计算量热计热容 C

根据强酸强碱在反应温度下的中和热

$$\Delta H_{\text{中和}} = -57110 + 209.2 (t - 25) \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算量热计的热容 C

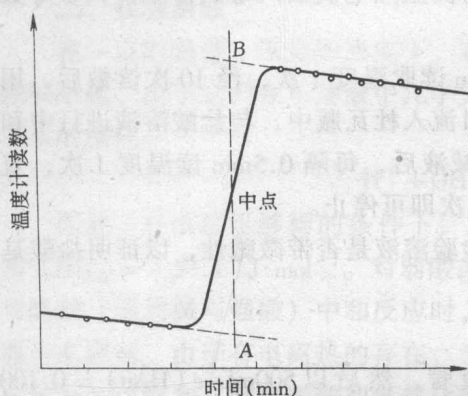


图 8-7 外推法求温差

中和热时，都要使酸被中和完全。

(2) 两次测定中所有的溶液体积应该相等，两次中和反应后溶液的热容因含盐不同而略有差别，但本实验可忽略不计。

(3) 酸和碱液在反应前应处在相同的温度。

思考题

1. 弱酸的电离是吸热还是放热？
2. 实验中影响实验结果的因素有哪些？

第二节 反应平衡参数的测定

一、平衡常数测定的原理

在一定的条件下，当一个反应的正反应速度和逆反应速度相等时，反应物和产物浓度就不再随反应时间的变化而改变，这种状态称为化学平衡。化学反应平衡常数是化学平衡状态的重要特征之一，平衡常数可以用热力学方法来计算，也可通过实验测定。用实验方法测定化学反应平衡常数时，首先要确定反应是否达到平衡状态，通常可用以下几种方法来判断。

(1) 在外界条件不变时，无论再经过多长时间，反应体系中各物质的浓度不再发生变化，可认为反应已达到平衡。

(2) 在一定温度下，如果任意改变各物质的初始浓度，所测得的平衡常数相等，则说明反应体系已达到平衡。

(3) 从反应物开始正向进行反应和从生成物开始逆向进行反应分别得到的平衡常数相等时，则反应已达到了平衡。

在反应已达到平衡后，可以通过测定反应体系各物质的浓度或相关物理量来求得反应的平衡常数。

二、平衡常数测定的常用方法

1. 化学分析法

利用化学分析的方法可直接测定平衡体系中各物质浓度进而求得平衡常数，但在分析过程中会因加入试剂而扰乱平衡，使测得的浓度并非是真的平衡浓度，因此要设法使平衡状态不被打破，通常采用以下几种方法。

(1) 将平衡体系急骤冷却，在低温下进行化学分析。

$$C = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \frac{-\Delta H_{\text{中和}}}{\Delta T} \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. 计算 HAc 电离热

根据量热计的热容 C 和 HAc 同 NaOH 中和反应所测得的温升 ΔT ，计算 HAc 同 NaOH 反应的中和热 $\Delta H'_{\text{中和}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta H'_{\text{中和}} = -\frac{C \cdot \Delta T}{c(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})}$$

HAc 的电离热为：

$$\Delta H_{\text{电离}} = \Delta H'_{\text{中和}} - \Delta H_{\text{中和}}$$

六、注意事项

(1) 在测定量热计的热容 C 和测定弱酸强碱的

- (2) 若反应有催化剂存在, 则除去催化剂, 使反应停止。
 (3) 若在溶液中进行反应, 则可以加入大量的溶剂将溶液稀释。

2. 分光光度法

由于物质对光的吸收具有选择性, 所以反应平衡体系中物质的组成可用分光光度法来进行测定。根据朗伯-比耳定律, 当入射光、溶液的温度及厚度不变时, 吸光度随溶液的浓度而变化。因此通过对溶液吸光度的测定可以推算溶液的浓度, 并计算反应平衡常数。

3. 电导率法

某些液相反应的物质组成和溶液的电导率存在一定的关系, 所以可利用溶液电导率的测定来计算平衡常数。

此外, 也可利用物质的其他一些物理量与物质浓度的对应关系先求出体系的组成, 再计算出平衡常数。例如通过体系的折射率、旋光角、压力或体积的改变等来测定物质的浓度。采用物理方法测定的优点是在测定时不会扰乱或破坏体系的平衡状态。

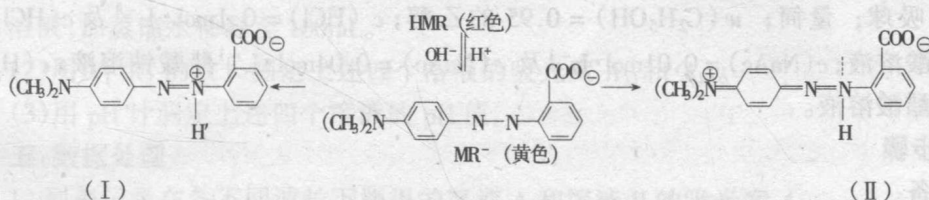
实验 8—3 甲基红电离平衡常数的测定

一、目的要求

- (1) 用分光光度法测定甲基红的电离平衡常数;
 (2) 掌握 721 型分光光度计的使用方法。

二、实验原理

甲基红在乙醇水溶液中存在下列平衡:



在酸性溶液中, 甲基红是以上式中的 (I)、(II) 两种共轭结构的形式共存, 以 HMR 表示, 溶液呈现红色; 而在碱性水溶液中以阴离子 MR^- 形式存在, 溶液呈现黄色。当 HMR 与 MR^- 在溶液中达到平衡时, 用浓度表示的电离平衡常数 K_c 可表达为:

$$K_c = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{MR}^-)}{c(\text{HMR})} \quad (8-11)$$

即

$$\text{p}K_c = \text{pH} - \lg \frac{c(\text{MR}^-)}{c(\text{HMR})} \quad (8-12)$$

式中 $\text{p}K_c = -\lg K_c$, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 。因此对已达到电离平衡的甲基红溶液, 只要测出溶液的 pH 值及溶液中 MR^- 和 HMR 的浓度 $c(\text{MR}^-)$ 、 $c(\text{HMR})$ 的比值 $c(\text{MR}^-)/c(\text{HMR})$, 即可求得电离平衡常数 K_c 。

溶液的 pH 值可直接用酸度计测得。 $c(\text{HMR})$ 和 $c(\text{MR}^-)$ 可利用 HMR 和 MR^- 在可见光区均有强烈的吸收峰, 用分光光度计在适当的波长下测定其吸光度, 运用朗伯-比耳定律而求得。

根据朗伯-比耳定律, 溶液对于单色光的吸收, 遵守下面的关系式:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (8-13)$$

由式(8-13)可知,当摩尔吸光系数 ϵ 、被测液层厚度 b 一定时,吸光度 A 与溶液的浓度 c 成正比。

当溶液中含有两种被测定组分时,若两种被测定组分的吸收曲线相重合且遵守朗伯-比尔定律,则可在两波长为 λ_1 、 λ_2 时(λ_1 、 λ_2 是两种组分单独存在时吸收曲线最大吸收峰的波长)测定其吸光度,然后再换算成被测定物质的浓度。鉴于两组分溶液的吸光度有加和性,所以当 b 为单位厚度时,甲基红溶液在波长分别为 λ_1 与 λ_2 下的吸光度应分别为:

$$A_{\lambda_1} = A_{\lambda_1, \text{HMR}} + A_{\lambda_1, \text{MR}^-} = \epsilon_{\lambda_1, \text{HMR}} \cdot c(\text{HMR}) + \epsilon_{\lambda_1, \text{MR}^-} \cdot c(\text{MR}^-) \quad (8-14)$$

$$A_{\lambda_2} = A_{\lambda_2, \text{HMR}} + A_{\lambda_2, \text{MR}^-} = \epsilon_{\lambda_2, \text{HMR}} \cdot c(\text{HMR}) + \epsilon_{\lambda_2, \text{MR}^-} \cdot c(\text{MR}^-) \quad (8-15)$$

将式(8-14)、式(8-15)联立可得:

$$\frac{c(\text{MR}^-)}{c(\text{HMR})} = \frac{A_{\lambda_1} \cdot \epsilon_{\lambda_2, \text{HMR}} - A_{\lambda_2} \cdot \epsilon_{\lambda_1, \text{HMR}}}{A_{\lambda_1} \cdot \epsilon_{\lambda_2, \text{MR}^-} - A_{\lambda_2} \cdot \epsilon_{\lambda_1, \text{MR}^-}} \quad (8-16)$$

式中 $\epsilon_{\lambda_1, \text{HMR}}$ 、 $\epsilon_{\lambda_2, \text{HMR}}$ ——纯 HMR 在 λ_1 与 λ_2 时的摩尔吸光系数;

$\epsilon_{\lambda_1, \text{MR}^-}$ 、 $\epsilon_{\lambda_2, \text{MR}^-}$ ——纯 MR^- 在 λ_1 与 λ_2 时的摩尔吸光系数。

它们可以在波长 λ_1 和 λ_2 分别测定一系列不同浓度的 HMR 和 MR^- 标准溶液的吸光度,得到四组吸光度 A 与浓度 c 的关系数据。以 A 对 c 作图为一组直线,直线的斜率即为摩尔吸光系数 ϵ 值。

三、仪器与药品

721 型分光光度计; pH S-2 型 pH 计; 100mL 容量瓶 6 只; 100mL 烧杯; 25mL 移液管; 10mL 移液管; 吸球; 量筒; $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.95$ 的乙醇; $c(\text{HCl}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $c(\text{HCl}) = 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液; $c(\text{NaAc}) = 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $c(\text{NaAc}) = 0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠溶液; $c(\text{HAc}) = 0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液。

四、实验步骤

1. 溶液制备

(1) 甲基红溶液。将 1g 晶体甲基红加 300mL $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.95$ 的乙醇,用蒸馏水稀释到 500mL。

(2) 标准溶液。取 4mL 上述配好的溶液加 50mL $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.95$ 的乙醇,用蒸馏水稀释到 100mL。

(3) 溶液 A。将 10mL 标准溶液加 10mL $c(\text{HCl}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,用蒸馏水稀释至 100mL。

(4) 溶液 B。将 10mL 标准溶液加 25mL $c(\text{NaAc}) = 0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc,用蒸馏水稀释至 100mL。

溶液 A 的 pH 约为 2,甲基红以 HMR 存在。溶液 B 的 pH 约为 8,甲基红以 MR^- 存在。把溶液 A、溶液 B 和空白溶液(蒸馏水)分别放入三个洁净的比色皿内,测定吸收光谱曲线。

2. 测定吸收光谱曲线

(1) 调节零点。接通分光光度计电源,使指示灯亮。用蒸馏水作空白溶液,调节波长为 360nm,灵敏度选在“2”处。使比色皿盒盖打开时指针为 0%,盖上时指针为 100%。

(2) 测定溶液 A 和溶液 B 的吸收光谱曲线求最大吸收峰的波长。抽动比色皿拉杆分别使光源通过溶液 A 和溶液 B,以测定溶液 A 与 B 的吸光度 A 。从波长为 360nm 开始,每隔